

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08333428 A**(43) Date of publication of application: **17 . 12 . 96**

(51) Int. Cl.

**C08G 8/10**  
**C08G 59/40**  
**C08G 59/62**  
**H01L 23/29**  
**H01L 23/31**

(21) Application number: **08117386**(22) Date of filing: **13 . 05 . 96**

(30) Priority:      **10 . 07 . 90 JP 02180675**  
                       **18 . 07 . 90 JP 02187883**  
                       **13 . 08 . 90 JP 02211546**  
                       **17 . 08 . 90 JP 02215838**  
                       **10 . 09 . 90 JP 02237182**  
                       **10 . 09 . 90 JP 02237183**

(62) Division of application: **03165923**(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(72) Inventor:      **URAGAMI TATSUNOBU**  
                           **YAMAGUCHI KEISABURO**  
                           **MACHIDA KOICHI**  
                           **KITAHARA MIKIO**  
                           **KUBO TAKAYUKI**  
                           **TORIKAI MOTOYUKI**  
                           **ASAHINA KOTARO**  
                           **TANAKA JUNSUKE**  
                           **YAMAGUCHI TERUHIRO**

(54) **LOW-SOFTENING PHENYLPHENOLARALKYL  
 RESIN AND EPOXY RESIN COMPOSITION  
 CONTAINING THE SAME**

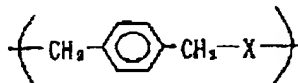
presence of an acid catalyst.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

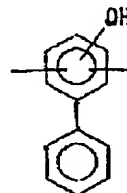
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition having good heat, impact, cracking and humidity resistances and workability by using a low-softening phenylphenolaralkyl resin as the curing agent component.

CONSTITUTION: A low-softening phenylphenolaralkyl resin (A) comprising rating units represented by formula I (wherein X is a group of formula II), terminated with -X-H and having a softening point of 100°C or below accounts for 10-100wt.% of the total curing agent component. The amount of A added to an epoxy resin is usually such that 0.5-1.5 equivalents of the active hydrogen atoms of the curing agent are present per equivalent of the epoxy groups of the epoxy resin. The component A is effective as a curing agent for all epoxy resins. The epoxy resin is not particularly limited so far as it is one having at least two epoxy groups in the molecule. This is prepared by reacting an aralkyl halide or an aralkyl alcohol derivative with a phenol compound in an amount more than three times larger than the number of moles of the former compound used in the



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 3 3 3 4 2 8

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 17 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08G 8/10	NBC		C08G 8/10	NBC
59/40	NJF		59/40	NJF
59/62	NJS		59/62	NJS
H01L 23/29			H01L 23/30	R
23/31				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 1 1 7 3 8 6  
 (62) 分割の表示 特願平 3 - 1 6 5 9 2 3 の分割  
 (22) 出願日 平成 3 年 (1991) 7 月 5 日

(31) 優先権主張番号 特願平 2 - 1 8 0 6 7 5  
 (32) 優先日 平 2 (1990) 7 月 10 日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 2 - 1 8 7 8 8 3  
 (32) 優先日 平 2 (1990) 7 月 18 日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 2 - 2 1 1 5 4 6  
 (32) 優先日 平 2 (1990) 8 月 13 日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 2 6  
 三井東圧化学株式会社  
 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 浦上 達宣  
 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
 三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山口 桂三郎  
 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
 三井東圧化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 最上 正太郎

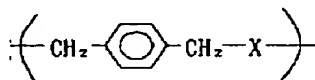
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低軟化点フェニルフェノールアラルキル樹脂およびその樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【化 1】

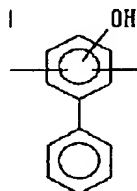
【解決手段】 一般式 (1)



(1)

(式中、X は

【化 2】

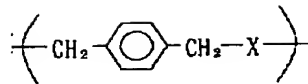


を示す) で表される繰り返し単位を有し、末端は必ず  $\text{X}-\text{H}$  であり、かつ、軟化点  $100^\circ\text{C}$  以下の低軟化点フェニルフェノールアラルキル樹脂、該樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤として含有するエポキシ樹脂組成物およびこれを用いた半導体封止材料である。

【効果】 エポキシ樹脂の本来有する優れた性能の外、特に耐湿性が改善されたエポキシ樹脂組成物を与える。

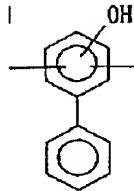
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 一般式 (1)



(式中、Xは

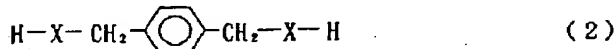
## 【化 2】



を示す)で表される繰り返し単位を有し、末端は必ず  
 $\text{X}-\text{H}$ であり、かつ、軟化点 $100^\circ\text{C}$ 以下であることを  
 特徴とする低軟化点フェニルフェノールアラルキル樹  
 脂。

【請求項 2】 一般式 (1) で表される繰り返し単位を  
 有するフェニルフェノールアラルキル樹脂において、下  
 記一般式 (2)

## 【化 3】



(式中、Xは前記一般式 (1) の場合と同じである)で  
 表されるビスフェノール成分を $40\%$ 以上含み、かつ軟  
 化点 $100^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載  
 の低軟化点フェニルフェノールアラルキル樹脂。

【請求項 3】 エポキシ樹脂および硬化剤を含有してな  
 るエポキシ樹脂組成物において、硬化剤成分に請求項

(1) または (2) 記載の低軟化点フェニルフェノール  
 アラルキル樹脂を全硬化剤成分中 $10 \sim 100$ 重量%含  
 有することを特徴とする耐熱性、耐湿性、作業性に優れ  
 たエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 3 記載のエポキシ樹脂組成物を用  
 いる半導体封止材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軟化点 $100^\circ\text{C}$ 以  
 下であることを特徴とする低軟化点フェノールアラルキ  
 ル樹脂およびこの低軟化点フェノールアラルキル樹脂を  
 硬化剤成分として含有するエポキシ樹脂組成物に関す  
 る。本発明の低軟化点フェノールアラルキル樹脂は、通常  
 のフェノール樹脂と同様に、ヘキサミン等によって熱硬  
 化樹脂組成物を与え、その外、エポキシ樹脂原料または  
 エポキシ樹脂の硬化剤、更には種々の樹脂への添加剤と  
 して利用することができる。特に、エポキシ樹脂に対す  
 る硬化剤として使用した場合、得られるエポキシ樹脂組  
 成物は、耐熱性、耐衝撃性、耐クラック性、耐湿性、お  
 よび配合、混練、型入れ等の作業性等において優れてお  
 り、注型、接着、積層、成形などの用途に適用できる。

## 【化 1】

(1)

特に半導体集積回路 (IC) の封止用成形材料に好適で  
 ある。

## 【0002】

【従来の技術】このような用途におけるエポキシ樹脂組  
 成物において、従来、数多くの硬化剤が用いられてい  
 る。例えば、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミ  
 ン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミ  
 ン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等の脂肪族  
 または芳香族アミン化合物、無水フタル酸、無水トリメ  
 リット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸等の酸  
 無水物、フェノールノボラック樹脂等のフェノール樹脂  
 類、その他ポリアミド、変成ポリアミン類、イミダゾー  
 ル類等である。しかしながら、これらの硬化剤を用い  
 て、2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパ  
 ン、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノ  
 ボラック樹脂、4, 4'-メチレンジアニリン等から誘導  
 される各種エポキシ樹脂を硬化させて得られるエポキシ  
 樹脂組成物は、性能的に一長一短があり、マトリックス  
 樹脂として要求される性能が満足し得るものとは言い難  
 い。

【0003】近年、特に、IC回路は高密度化、高集積  
 化の傾向にあり、これに伴い、IC回路の封止用のマト  
 リックス樹脂としては、より一層高い水準の耐湿性が求  
 められている。ところが、マトリックス樹脂の耐湿性  
 は、一般に、耐熱性と相反するものであり、ポリマー分  
 子中に耐熱性官能基を導入したり、その官能基密度を高  
 めて耐熱性の向上を図ると、耐湿性が低下する。したが  
 って、従来、耐湿性と耐熱性ともに満足できるIC回路  
 の封止用のマトリックス樹脂が見当たらない。したがっ  
 て、これらの用途に使用するマトリックス樹脂は、それ  
 ぞれの使用状況にあわせて、耐湿性と耐熱性のいずれ  
 かの性能を犠牲にした選択をせざるを得なかった。

【0004】また、耐衝撃性については、近年、硬化組  
 成物に可撓性を付与させるために、ポリエチレングリコ  
 ールやポリプロピレングリコール等の添加による方法、  
 樹脂マトリックス中に分散ゴム粒子相を形成させて、海  
 島構造により破断時のエネルギー吸収を大きくして目的  
 を達成する方法等がある。しかし、これらの方法におい  
 ても、やはり耐熱性の著しい低下や作業性、再現性の問  
 題が生じる。更に、耐熱性複合材用マトリックス樹脂や  
 耐熱性接着剤においては、耐熱性や耐湿性、耐衝撃性の  
 ほか、長時間の使用温度における安定性も要求されるの  
 で、光および空気中の酸素による劣化が小さいことも必  
 要とされている。

【0005】このようなマトリックス樹脂の欠点を改善

する目的で、従来の最も典型的なフェノール樹脂であるノボラック樹脂について、そのホルマリン結合をキシリレン結合に代えた樹脂が開発されている（特公昭 47-15111 号公報）。この特公昭 47-15111 号公報に開示されたフェノールアラルキル樹脂は、アラルキルハライドまたはアラルキルアルコール誘導体 1 モルに対してフェノール化合物を 1.3~3.0、好適には 1.5~2.5 モル反応させて得られるものであり、実質的には未反応のフェノール化合物がほとんど残らないように製造されている。得られた樹脂はヘキサメチレンテトラミンをはじめとする公知の一般のノボラック用硬化剤を用いることにより硬化物を与えることが示されている。また、このフェノールアラルキル樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤として使用することが、特公昭 48-10960 号公報に開示されている。いずれの場合もシリカや金属酸化物等の充填剤、顔料等の添加剤を配合することは、凡例に従い差し支えないとされている。

【0006】更に、この様にして製造される樹脂のうちで、フェノール( $C_6H_5OH$ )を原料とするフェノールアラルキル樹脂として、三井東圧化学(株)よりXYLOKという商品名で市販されており、エポキシ樹脂としての用途（特公昭 62-28165 号公報）、IC 封止剤としての用途（特開昭 59-105018 号公報）等が知られている。しかしながら、近年の複合材用マトリックス樹脂に対して要求されている性能は、耐熱性、機械的強度、耐酸化性、更には耐湿性等の種々の性能においてもより高い水準にある。したがって、フェノール( $C_6H_5OH$ )を原料とするフェノールアラルキル樹脂ではこれらの要求性能を満たすことができず、特に耐湿性の面で大幅な改善が望まれている。また、複合材用のマトリックス樹脂においては、原料樹脂の軟化点は低いことが望まれている。この軟化点は、好ましくは、100℃以下であり、より好ましくは90℃以下、更には液状であれば理想的である。一例として、半導体封止用樹脂原料について述べると、封止用エポキシ樹脂組成物を製造する際に、各種成分と配合、混練する必要があるが、このような工程ではエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、充填剤等の混合を硬化反応を抑制させながら行う必要がある。例えば、最も典型的なロールによる配合、混練作業では、この適用温度が通常80~120℃程度である。特に、封止用樹脂組成物においては、成形サイクル短縮のため高活性の硬化促進剤を使用するケースが多く、このようなケースの混練温度は80~100℃の範囲であることが好ましい。これ以上の温度では硬化反応が進行するためエポキシ樹脂組成物としての軟化点や熔融粘度が高くなる。この結果、そのような樹脂組成物を用いて半導体を樹脂封止した場合、充填不足や封止の際に基盤と半導体集積回路を接続するリード線が変形または切断する等の不都合が生じる。

【0007】このような状況の中で、最近、耐湿性を改善する目的でナフタレン骨格の樹脂が提供されている。例えば、ナフトールとアルデヒド成分を反応させて得られるナフトール樹脂（特開昭 60-237081 号公報）、ナフトールとアラルキルアルコール類を反応させて得られるナフトール樹脂がある（特開平 3-90075 号公報）。このようなナフトール樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤として使用すれば耐湿性は向上する。しかしながら、この特開昭 60-237081 号公報で製造されているナフトール樹脂の軟化点は120~300℃と高軟化点であり、特開平 3-90075 号公報で製造されているナフトール樹脂の軟化点も100℃以上と高いことが例として記載されている。従って、前記のようなナフトール樹脂類では耐湿性は改善されるものの、軟化点が高いため封止材用途等では使用が困難であるという問題点がある。一方、特公昭 47-15111 号公報にはフェノール類としてp-フェニルフェノールが例示されているが、その実施については何等の記載もない。また、特公昭 61-15882 号公報にはフェノールとp-フェニルフェノールを用いた例が記載されている。この樹脂はフェノール/p-フェニルフェノールのモル比0.319/0.441の混合物を、アラルキル化合物と共縮合させたもので、フェノールの割合が非常に多いため、耐熱性、吸水性等の諸物性においては、フェノールアラルキル樹脂に近い性能を示すものと想像され、該公報の方法では、その欠点を改良するため、該樹脂の製造の際にアルカリ土類金属化合物を添加している。

【0008】

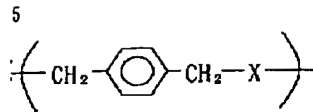
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、複合材用マトリックス樹脂において、耐熱性、耐酸化性、機械的性能を損なうことなく、耐湿性を向上させるとともに、作業性のよい低軟化点の樹脂を提供することであり、更には得られた樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤成分として用いることにより、耐熱性、耐衝撃性、耐クラック性、耐湿性、作業性等に優れた樹脂組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するために鋭意検討し、このような性能面および作業面での改善要求に対して、原料のフェノール化合物として分子量の大きいナフトールまたはフェニルフェノール等のフェノール化合物を使用し、ポリマー中の水酸基密度を小さくして疎水性を増し、耐湿性を向上させようとしても、従来公知の方法によって製造した樹脂の軟化点は100℃を越える高いものとなり、作業面での改善は何ら達成されていないことを見出し、更に鋭意検討の結果本発明を完成した。

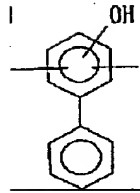
【0010】すなわち、本発明は、一般式(1)

【化4】



(1)

(式中、Xは  
【化5】



または  
【化6】

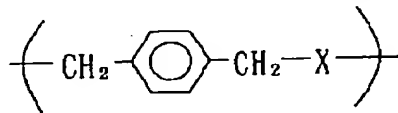


(2)

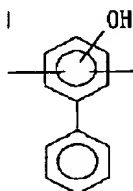
(式中、Xは前記一般式(1)の場合と同じである)で表される成分を40%以上含み、かつ軟化点100℃以下であることを特徴とする前記の低軟化点フェノールアラルキル樹脂であり、さらには、エポキシ樹脂および硬化剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、硬化剤成分に前記の低軟化点フェノールアラルキル樹脂を全硬化剤成分中10~100重量%含有することを特徴とする耐熱性、耐湿性、作業性に優れたエポキシ樹脂組成物、ならびにこのエポキシ樹脂組成物を用いる半導体封止材料である。

【0011】

【発明の実施の態様】本発明の低軟化点フェノールアラルキル樹脂は、フェノール(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)を原料とし、同じキシレン結合を有する、市販のXYLOK樹脂と比較すると、単位重量当りの水酸基密度が小さく、剛直なナフトールまたはフェニルフェノール骨格を有する。そのため、これらを硬化剤として用いて得られるエポキシ樹脂硬化組成物は、市販のXYLOK樹脂を硬化剤とするエポキシ樹脂硬化組成物に比べ、耐熱性、機械的特性は同



(式中、Xは  
【化9】



または  
【化10】



を示す)で表される繰り返し単位を有し、末端は必ずX-Hであり、かつ、軟化点100℃以下であることを特徴とする低軟化点フェノールアラルキル樹脂であり、

10 好ましくは、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するフェノールアラルキル樹脂において、下記一般式(2)

【化7】

等程度である上に、耐湿性が優れている。また、本発明の低軟化点フェノールアラルキル樹脂と市販のXYLOK樹脂について、それぞれヘキサミンによる硬化樹脂を比較すると、本発明の樹脂は架橋点が増加しているために熱変形温度が高くなる傾向にある。

【0012】更にナフトールまたはフェニルフェノールとアラルキルハライドまたはアラルキルアルコール誘導体のモル比を変えることによって軟化点の異なるフェノールアラルキル樹脂を得ることができる。したがって、樹脂の使用条件に応じた適度の範囲に調節された軟化点を有する樹脂を製造することができる。このことは、複合材用マトリックス樹脂としての使用分野が拡がり、例えば、エポキシ樹脂組成物ではIC封止材等に、架橋硬化樹脂ではプレーキ材等の分野へ適用可能であり、本発明のフェノールアラルキル樹脂の極めて有用な特徴である。

【0013】この低軟化点フェノールアラルキル樹脂は一般式(1)

【化8】

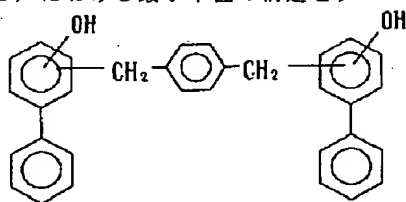
(1)



を示す)で表される繰り返し単位を有し、末端は必ずX-Hである、Xはオルソーフェニルフェノール、メタフェニルフェノール、パラフェニルフェノール、α-ナフトールおよびβ-ナフトール等から誘導される2価基である。また、本発明の式(1)で表される繰り返し単位のポリマーの分子末端は必ず上記のフェノール化合物で封止されている。また、これらの樹脂の組成は、繰り返し単位数が1~11までの範囲にあるオリゴマー

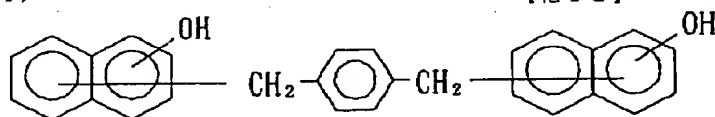
7

組成物であり、より好ましく繰返し単位数の範囲は1～6である。上記の組成における各化合物の分子量は400～3200までのものであり、好ましい範囲は400～1800程度である。本発明では、特に好ましい組成としては前記式(1)における最小単位の構造をゲ



(3)

および下記式(4)



【化12】

(4)

で表される。このような樹脂組成物の軟化点(JIS-K-2548)は100℃以下であることが特徴である。

【0014】次に、本発明の低軟化点フェノールアラルキル樹脂を製造する方法を具体的に説明する。ナフトールアラルキル樹脂またはフェニルフェノールアラルキル樹脂を製造する方法は、基本的には公知である(例え



ば、特公昭48-10960号公報、太田道也等：日本化学会誌 1988年(1)、106～114頁)。しかしながら、これらの方法で得られる樹脂は、いずれも高軟化点であり、本願発明のような用途に適さない。本発明の低軟化点のフェノールアラルキル樹脂を製造する方法は、下記一般式(5)

【化13】

(5)

(式中、Rはハロゲン原子、水酸基または炭素数1～4の低級アルコキシ基を示す)で表されるアラルキルハライドまたはアラルキルアルコール誘導体に酸触媒の存在下で3倍モルを越えるフェノール化合物を反応させる方法である。本発明の方法で使用されるフェノール化合物は、 $\alpha$ -ナフトールまたは $\beta$ -ナフトール等のナフトール類、 $o$ -フェニルフェノール、 $m$ -フェニルフェノールまたは $p$ -フェニルフェノール等のフェニルフェノール類である。

【0015】またアラルキルハライドまたはアラルキルアルコール誘導体は、前記一般式(5)において、Rが塩素、臭素等のハロゲン原子、水酸基またはアルコキシ基である化合物であり、アルコキシ基としては炭素数4以下の低級アルコキシ基が好ましい。炭素数5以上であると反応が遅く好ましくなく、また、炭素数が4のブトキシ基のなかで、 $tert$ -ブトキシ基も反応がやや遅い傾向にある。従って、本発明で好ましく使用されるアラルキルハライドとしては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジクロロ- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジブromo- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヨード- $p$ -キシレン等が挙げられ、また、好ましく使用されるアラルキルアルコール誘導体としては、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジエトキシ- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ- $n$ -プロポキシ- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジイソプロポキシ- $p$ -キシレン、

$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ- $n$ -ブトキシ- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ- $sec$ -ブトキシ- $p$ -キシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジイソブトキシ- $p$ -キシレン等が挙げられる。

【0016】この一般式(5)で表されるアラルキルハライドまたはアラルキルアルコール誘導体とナフトールまたはフェニルフェノールとの反応は、アラルキルハライドまたはアラルキルアルコール誘導体の1molに対して、ナフトールまたはフェニルフェノールを3.0molを越え20mol以下、好ましくは3.0molを越え10mol以下を用い、酸触媒の存在下で加熱、反応させる。ナフトールまたはフェニルフェノールの使用量が多くなる程、得られる樹脂中での一般式(2)で表されるビスフェノール化合物の含有割合は増加する傾向にある。その使用量が3.0mol以下では得られる樹脂中のビスフェノール化合物の含有量は40%未満となり、樹脂の軟化点が100℃を越え好ましくない。また、特にナフトールの場合は、反応点が三箇所以上であることから、高次構造をとり易く、軟化点の急激な上昇が起こる。

【0017】反応温度は、110℃以上が好ましく、110℃未満では反応速度は遅くなる。反応時間をできるだけ短くするためには、反応温度を130～250℃の範囲、更には、130～180℃の範囲とするのがより望ましい。反応時間は反応温度に左右されるが1～30時間程度である。

【0018】酸触媒としては、無機または有機の酸、例えば、塩酸、硫酸、磷酸などの鉱酸、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化第二錫、塩化第二鉄などのフリーデルクラフツ型触媒、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸などの硫酸エステル、トリフロロメタンスルホン酸、三ふっ化ほう素などの超強酸等を単独で、あるいは併用して使用することができる。

【0019】触媒の使用量は、ナフトールまたはおよびフェニルフェノール、アラキルハライドまたはアラキルアルコール誘導体の総重量の約0.0001~10重量%、好ましくは0.001~1重量%程度である。

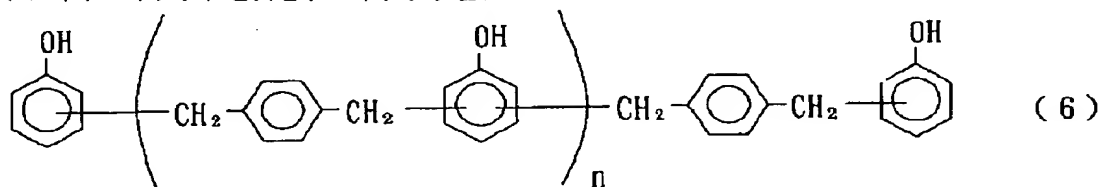
【0020】反応が進行するにつれ、生成するハロゲン化水素、水またはアルコールは系外に留去する。反応終了後、未反応のナフトールまたはフェニルフェノールは真空蒸留など任意の方法で除去すればよい。このような方法により前記一般式(1)で表される構造を有し、繰返し単位数が1ないし11の範囲の2種以上のフェノールアラキル化合物を混合してなる樹脂が得られる。

【0021】上記の方法で得られる本発明の低軟化点フェノールアラキル樹脂は、硬化剤としていかなるエポキシ樹脂に対しても用いることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の低軟化点フェノールアラキル樹脂を硬化剤としてエポキシ樹脂に含有させてなる組成物である。使用されるエポキシ樹脂としては、特に限定されず、1分子中に2個以上のエポキシ基を持つエポキシ樹脂であれば、使用することができる。例えば、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスヒドロキシジフェニ

ルエーテル、ビスヒドロキシビフェニル、トリヒドロキシフェニルメタン、テトラヒドロキシフェニルメタン、テトラヒドロキシフェニルエタン、アルカンテトラキスフェノール、ジヒドロキシナフタリンおよびその縮合物等の多価フェノール類、フェノール-ジシクロペンタジエン樹脂、o-クレゾール-ジシクロペンタジエン樹脂、p-クレゾール-ジシクロペンタジエン樹脂、m-フェニルフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂、p-フェニルフェノール-ジシクロペンタジエン樹脂等のフェノール-ジシクロペンタジエン縮合物、レゾールフェノール樹脂、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の多価アルコール類、エチレンジアミン、アニリン、ビス(4-アミノフェニル)メタン等のアミン類、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸等の多価カルボン酸類とエピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂が挙げられる。

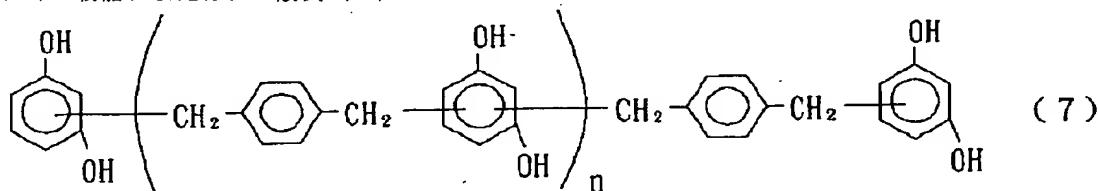
【0022】本発明において、とくに優れた効果を発揮するものとして、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブロム-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、4,4'-メチレンジアニリンとエピハロヒドリンからそれぞれ誘導されるエポキシ樹脂等、さらに、一般式(6)

【化14】



(式中、nは0~100の整数を示す)で表されるフェノールアラキル樹脂、または、一般式(7)

【化15】



(式中、nは0~100の整数を示す)で表されるレゾルシンアラキル樹脂等とエピハロヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ化合物が例示される。

【0023】また、本発明の樹脂組成物においては、上記フェノールアラキル樹脂を硬化剤とする限りにおいて、他の硬化剤を併用することは何ら差し支えない。併用できるその他の硬化剤としては前述の公知の硬化剤が挙げられる。

【0024】本発明の樹脂組成物において、耐熱性、耐衝撃性、耐クラック性、耐湿性等において高い水準の性能を示すエポキシ樹脂組成物を得るためには、全硬化剤中、本発明のフェノールアラキル樹脂を少なくとも10重量%以上、好ましくは30~100重量%含有することが必要である。また、エポキシ樹脂に対する量は特に限定されないが、通常、エポキシ樹脂のエポキシ当量に対して、硬化剤の活性水素が0.5~1.5、好ましくは

0.8~1.2当量になるような量で使用すれば良い。

【0025】本発明のフェノールアラキル樹脂を用いて、各種の硬化物を得るに際して、必要に応じて無機充填剤や各種添加剤を配合することができる。本発明の新規なフェノールアラキル樹脂の硬化剤としての特徴は、これらの各種添加剤を添加した場合でも発揮され、優れた性能を有する樹脂組成物を得ることができる。半導体封止材料として、無機充填剤等を用いるのは周知である（例えば、エポキシ樹脂の高機能化と用途展開；79~81ページ（株）CMC発行（1983年2月8日）、電子材料（工業調査会発行）1989年12月号、27~31ページに掲載された「パッケージング材料の動向」）。本発明で好ましく使用される無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、タルク、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、マイカ、クレー、チタンホワイト等の粉体；ガラス繊維、カーボン繊維等の繊維体が例示される。これらの中で熱膨張率と伝導率の点から、結晶性シリカおよび／または溶融性シリカが好ましい。さらに、樹脂組成物の成形時の流動性を考えると、その形状は球形、または球形と不定形の混合物が好ましい。無機充填剤の配合量は、エポキシ樹脂および硬化剤の合計量100重量部に対して100~900重量部であることが必要であり、好ましくは200~600重量部である。

【0026】また上記の無機充填剤は、機械的強度、耐熱性の点から、樹脂との接着性向上の目的でカップリング剤を併用することが好ましく、かかるカップリング剤としては、シラン系、チタネート系、アルミネート系およびジルコアルミネート系等のカップリング剤を使用することができる。その中でもシラン系カップリング剤が好ましく、特に、エポキシ樹脂と反応する官能基を有するシラン系カップリング剤が最も好ましい。このようなシラン系カップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらの1種類または2種類以上が使用される。これらのシラン系カップリング剤は、予め無機充填剤表面に吸着しないしは反応により固定されていることが好ましい。

【0027】本発明において、樹脂組成物を硬化するにあたっては、硬化促進剤を使用することが望ましい。かかる硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-

メチル-4-エチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類；トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等の有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩類；1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7およびその誘導体がある。上記硬化促進剤は、単独で用いても2種類以上を併用してもよく、また、これら硬化促進剤の配合量はエポキシ樹脂および硬化剤の合計量100重量部に対して0.01~10重量部の範囲で用いられる。

【0028】この樹脂組成物には、上記各成分の他、必要に応じて、脂肪酸、脂肪酸塩、ワックスなどの離型剤；ブロム化合物、アンチモン、リン等の難燃剤；カーボンブラック等の着色剤、各種シリコンオイル等を配合し、混合・混練し、成形材料とすることができる。

【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例および使用例により詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

#### 実施例1

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン249g(1.5mol)と $\alpha$ -ナフトール1080g(7.5mol)、メタンスルホン酸0.67g(0.05%)を装入し、攪拌を行いながら150~160℃で4時間反応を行った。生成するメタノールは、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応ナフトールを減圧蒸留により除去し、一般式

(1)の構造を持つ470gの $\alpha$ -ナフトールアラキル樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィー(GPC)による樹脂の組成(Area%)は、 $m=1$ (一般式(1)において、繰り返し単位数が1である化合物を言う、以下、繰り返し単位数が2以上の化合物についても同様に略称した)が61.5%、 $m=2$ が18.2%、 $m=3$ が8.7%、 $m\geq 4$ が11.6%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、207.2g/eqであった。また、軟化点は72℃であった。

#### 【0030】実施例2

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン207.3g(1.5mol)と $\beta$ -ナフトール2160g(15mol)、メタンスルホン酸1.18g(0.05%)を装入し、攪拌を行いながら150~160℃で4時間反応を行った。生成する水は、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応ナフトールを減圧蒸留により除去し一般式(1)の構造を持つ438gの $\beta$ -ナフトールアラキル樹脂を



得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、 $m=1$ が83.4%、 $m=2$ が9.2%、 $m=3$ が4.6%、 $m \geq 4$ が2.8%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、202.6 g/e qであった。また軟化点は42℃であった。

#### 【0031】実施例3

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン249 g (1.5 mol) と o-フェニルフェノール1275 g (7.5 mol)、メタンスルホン酸7.62 g (0.5%) を装入し、攪拌を行いながら150~160℃で4時間反応を行った。生成するメタノールは、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応 o-フェニルフェノールを減圧蒸留により除去し、一般式(1)の構造を持つ482 gの o-フェニルフェノールアラキル樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、 $m=1$ が61.8%、 $m=2$ が17.9%、 $m=3$ が8.5%、 $m \geq 4$ が11.8%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、253.2 g/e qであった。また軟化点は64℃であ

#### 【0032】実施例4

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン207.3 g (1.5 mol) と p-フェニルフェノール2550 g (15 mol)、メタンスルホン酸1.38 g (0.05%) を装入し、攪拌を行いながら150~160℃で4時間反応を行った。生成する水は、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応 p-フェニルフェノールを減圧蒸留により除

去し、一般式(1)の構造を持つ453 gの p-フェニルフェノールアラキル樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、 $m=1$ が83.6%、 $m=2$ が9.4%、 $m=3$ が4.1%、 $m \geq 4$ が2.9%であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、248.6 g/e qであった。また軟化点は42℃であった。

#### 【0033】使用例1~4

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)型エポキシ(商品名:エピコート807、油化シェルエポキシ製)に対する硬化剤として、実施例1~4で得られた樹脂を表1に示す条件で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。表1にその結果を示す。なお、表1、表2および表3における各種物性は、つぎの方法で測定した。

HDT (熱変形温度); JIS K-7207

Tg (ガラス転移温度); TMA 法 (島津 TMA-システム DT-30 で測定

曲げ強度および弾性率; JIS K-7203

引張り強度、弾性率および伸び; JIS K-7113

煮沸吸水率(D-2/100); 100℃の沸騰水中で2時間煮沸後の重量増加を測定。

吸水率(%); 65℃、95%の恒温恒湿槽に168時間放置後の重量増加を測定。

#### 【0034】比較例1

使用例1~4における硬化剤をフェノールノボラック樹脂(商品名:BRG"558、昭和高分子製)に代えて表1の様に配合し、その混合物を注型加工して硬化物を得た。表1にその結果を示す。

#### 【0035】

【表1】

15

16

		使用例 1	使用例 2	使用例 3	使用例 4	比較例 1
エポキシ	種 類	エピコート 807	←	←	←	←
	EEW(g/eq)	160~170	←	←	←	←
	配合(g)	100	←	←	←	←
硬化剤	種 類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	BRG#558
	HEW(g/eq)	207.2	202.6	253.2	248.6	101.9
	配合(g)	126	123	149	146	82
硬化条件 (°C/hr)		140/1 +175/5	←	←	←	←
HDT (°C)		142	138	147	149	106
Tg (°C)		164	160	166	168	121
曲 げ	強度(kgf/mm <sup>2</sup> )	15.0	15.1	15.8	15.3	14.6
	弾性率(kgf/mm <sup>2</sup> )	328	332	342	335	324
引 張 り	強度(kgf/mm <sup>2</sup> )	9.21	9.16	9.45	9.32	8.56
	弾性率(kgf/mm <sup>2</sup> )	338	335	352	346	331
	伸び (%)	1.9	1.7	2.1	1.8	2.2
煮沸吸水率 (%) (D-2/100)		0.30	0.30	0.30	0.47	—

注) EEW: エポキシ当量  
HEW: ヒドロキシ当量  
HDT: 熱変形温度  
Tg: ガラス転移温度  
煮沸吸水率 D-2/100: 100°C で 2 時間煮沸

#### 【0036】使用例 5~16、17~28

実施例 1、2 で得られたナフトールアラルキル樹脂を硬化剤として単独であるいは他の硬化剤と併用し、各種エポキシ化合物と表 2 に示す重量部で配合し、さらに硬化促進剤として 2-ウンデシルイミダゾール 1 重量部を加え、120°C において溶融混練した配合物を得た。この配合物を 145°C で 2 時間、更に 170°C で 2.5 時間硬化させた。こうして得られた硬化物についての物性を測定し、結果を表 2 に示した。また、実施例 3、4 で得られたフェニルフェノールアラルキル樹脂を用いて、同様に得られた硬化物の物性を測定した。結果を表 3 に示す。なお、表 2 および表 3 において使用したエポキシ樹脂は次の通りである。

(A) 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導されたエポキシ樹脂; 商品名エピコート 828 (油化シェル化学製、エポキシ当量 189)。

(B) フェノールノボラック樹脂から誘導されたエポキシ樹脂; 商品名 DEN-431 (ダウ社製、エポキシ当量 179)。

(C) オルソクレゾールノボラック樹脂から誘導されたエポキシ樹脂; 商品名 EOCN-102S (日本化薬製、エポキシ当量 218)。

(D) 4, 4'-メチレンジアニリンから誘導されたエポキシ樹脂; アラルナイト MY-720 (チバガイギー社製、エポキシ当量 122)。

(E) フェノールアラルキル樹脂エポキシ化合物; 次のように合成した合成品を用いた。

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-

p-キシレン 250 g (1.5 mol)、フェノール 847 g (9 mol)、パトールエンスルホン酸 1.1 g を挿入し、攪拌を行いながら 130~150°C で 3 時間反応を行った。生成するメタノールは順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応フェノールを減圧蒸留により除去し、393 g のフェノールアラルキル樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は m=1 が 60.3%, m=2 が 24.3%, m=3 が 9.2%, m $\geq$ 4 が 6.2% であった。この樹脂 393 g とエピハロヒドリン 1100 g (11.9 mol) を混合し、攪拌器、ディーンスターク共沸トラップおよび滴下ロートを装着した反応容器に装入した。この混合物を攪拌しながら 115~119°C に昇温した後、同温度を保ちながら 40% 水酸化ナトリウム水溶液 275 g を 4 時間で滴下した。このとき共沸するエピハロヒドリンは、連続的に反応器中に戻し、水は系外に分離回収した。滴下終了後、共沸により水が留出しなくなつて、反応が終了する。この後、過剰のエピハロヒドリンを減圧蒸留により除去し、反応生成物をメチルイソブチルケトン (MIBK) 1500 g に溶解して、少過剰の水酸化ナトリウムおよび副生する塩化ナトリウムを濾過した。更に 300 g の水で 2 回水洗した後、MIBK を減圧蒸留で除去して、黄色油状のエポキシ樹脂を 465 g 得た。エポキシ当量は 227 g/eq であった。

(F) レゾルシンアラルキル樹脂エポキシ化合物; 次のように合成した合成品を用いた。攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン 250 g (1.5 mol)、レゾルシン 1650 g (15 mol)

30

40

50

1)、メタンスルホン酸 0.2 g を挿入し、攪拌を行いながら 130~150℃ で 3 時間反応を行った。生成するメタノールは順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応レジルシンを減圧蒸留により除去し、452 g のレゾルシンアラルキル樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成は、 $m=1$  が 60.3%、 $m=2$  が 24.3%、 $m=3$  が 9.2%、 $m \geq 4$  が 6.0% であった。この樹脂 452 g とエビハロヒドリン 1100 g (1.9 mol) を混合し、攪拌器、ディーンスターク共沸トラップおよび滴下ロートを装着した反応容器に装入した。この混合物を攪拌しながら 115~119℃ に昇温した後、同温度を保ちながら 40% 水酸化ナトリウム水溶液 275 g を 4 時間で滴下した。このとき共沸するエビハロヒドリンは、連続的に反応器に戻し、水は系外に分離回収した。滴下終了後、共沸により水が留出しなくなって、反応が終了す

る。この後、過剰のエビハロヒドリンを減圧蒸留により除去し、反応生成物を酢酸エチル 1500 g に溶解して少過剰の水酸化ナトリウムおよび副生する塩化ナトリウムを濾過した。更に 300 g の水で 2 回水洗した後、酢酸エチルを減圧蒸留で除去して、黄色油状のエポキシ樹脂を 546 g 得た。エポキシ当量は 159 g/e q であった。

## 【0037】比較例 2~4

エポキシ樹脂 (A)、(C)、(F) について、硬化剤にフェノールノボラック樹脂、あるいは 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS) を用い、実施例と同様に硬化物を得てその物性を測定した。その配合および結果を表 3 に示す。

## 【0038】

## 【表 2】

使用例		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
配合	エポキシ樹脂	A	100	—	—	—	—	100	100	—	—	—	—	
		B	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
		C	—	—	100	—	—	—	—	100	100	—	—	
		D	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	
		E	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	
		F	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	100	100
	硬化剤	実施例1	133	133	115	—	—	—	66	40	58	23	—	—
		実施例2	—	—	—	220	119	169	—	—	—	—	85	47
		BRC#558	—	—	—	—	—	—	28	39	—	—	33	48
		DDS	—	—	—	—	—	—	—	—	14	23	—	—
硬化条件 (℃/HR)		145/2+170/2.5												
曲げ	強度(kgf/mm <sup>2</sup> )	12.5	11.8	13.5	9.8	10.2	10.8	12.6	12.7	12.8	12.1	10.8	12.8	
	弾性率(kgf/mm <sup>2</sup> )	338	340	351	328	332	340	342	342	349	351	345	347	
引張り	強さ(kgf/mm <sup>2</sup> )	11.0	10.6	11.3	9.4	10.2	10.4	11.0	11.1	10.9	10.6	10.5	10.3	
	伸び(%)	4.0	4.2	3.9	3.5	3.8	3.9	4.1	4.0	3.9	3.4	4.2	4.5	
Tg (℃)		156	164	173	192	188	190	151	147	185	183	197	206	
吸水率D-2/100(%)		0.31	0.29	0.29	0.34	0.32	0.35	0.33	0.34	0.32	0.36	0.36	0.38	

【0039】

【表 3】

使用例	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	比較例2	比較例8	比較例4
	100	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	-	100	-	-
エポキシ樹脂	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
配 合	-	-	100	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-	100	-
硬 化 剤	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
実施例3	150	150	130	-	-	-	74	45	85	28	-	-	-	-	-
実施例4	-	-	-	244	132	188	-	-	-	-	94	52	-	-	-
BRG558	-	-	-	-	-	-	28	39	-	-	33	48	56	-	85
DDS	-	-	-	-	-	-	-	-	14	23	-	-	-	28	-
硬化条件 (°C/HR)															
曲げ	12.7	11.9	13.4	10.2	10.4	10.9	12.8	12.6	12.8	12.1	11.2	12.8	12.9	9.8	13.4
強度(kgf/mm <sup>2</sup> )	339	340	350	330	330	343	340	343	346	351	341	335	346	355	352
弾性率(kgf/mm <sup>2</sup> )	10.8	10.2	11.1	9.8	10.2	9.8	10.6	10.4	9.9	10.8	10.5	10.1	10.1	8.6	10.3
強さ(kgf/mm <sup>2</sup> )	4.2	4.3	4.0	3.7	3.9	3.9	4.0	4.2	4.0	3.8	4.6	4.8	4.1	2.0	4.8
伸び (%)	159	164	169	197	174	193	148	141	176	180	197	209	142	188	209
Tg (°C)	0.31	0.29	0.31	0.37	0.33	0.38	0.32	0.33	0.32	0.35	0.36	0.40	0.47	0.69	0.72
吸水率0-2/100(%)															

【 0 0 4 0 】

(表2および表3の注)

エポキシ樹脂 (A) : エピコート828 (油化シェル製、エポキシ当量189)

" (B) : DEN-431 (ダウ社製、エポキシ当量179)

" (C) : EOCN-102S(日本化薬、エポキシ当量218)

" (D) : アラルダイトMY-720 (チバガイギー社製、エポキシ当量122)

" (E) : フェノールアラルキル樹脂エポキシ化物 (合成品、エポキシ当量227)

" (F) : レゾルシンアラルキル樹脂エポキシ化物 (合成品、エポキシ当量159)

BRG558 : フェノールノブラック樹脂 (昭和高分子製、ビドロキシ当量104)

DDS : 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

いずれの使用例においても硬化促進剤として2-ウンデ 【 0 0 4 1 】 使用例29~40

シルイミダゾール (C<sup>11</sup>Z) を1部使用した。

50 o-クレゾールノブラック型エポキシ樹脂 (商品名EO

CN-1020、日本化薬製) に対する硬化剤として、実施例 1、2 で得られた樹脂を単独あるいはフェノールノボラック樹脂と併用し、更に無機充填剤その他の添加物を表 4 に示す条件で配合し、その混合物を注型加工して得られる硬化物の物性を測定した。表 4 にその結果を示す。また、実施例 3、4 で得られた樹脂を用いて同様に表 5 に示す硬化物を得て、その物性を測定した。表 5 にその結果を示す。物性の測定は表 4 および 5 に示す組成で得られた成形用樹脂組成物を用いてトランスファー成形 (180℃、30 kg/cm<sup>2</sup>、3 分間) により、物性測定用の試験片を成形した。またフラットパッケージ型半導体装置用リードフレームの素子搭載部に、試験用素子 (10mm×10mm 角) を搭載した後トランスファー成形 (180℃、30 kg/cm<sup>2</sup>、3 分間) により、試験用半導体装置を得た。これらの試験用成形物は、各試験を行う前に、180℃で 6 時間、後硬化を行った。

【0042】比較例 5、6

使用例 29～40 における硬化剤をフェノールノボラッ

ク樹脂に代えて、同様に硬化物を得て、その物性を測定した。表 4、5 にその結果を示す。なお、表 4 および 5 において、各種物性は、つぎの方法で測定した。

ガラス転移温度; TMA 法 (島津 TMA-システム DT-30 で測定)

曲げ強度および弾性率; JIS K-6911

引張り強度、弾性率および伸び; JIS K-7113

吸水率 (%); 65℃、95% の恒温恒湿槽に 168 時間放置後の重量増加を測定。

V. S. P テスト; 試験用の半導体装置を 65℃、95% の恒温恒湿槽に 168 時間放置した後、直ちに 215℃ のフロナート液 (住友スリエム (株) 製。FC-70) に投入、パッケージ樹脂にクラックが発生した半導体装置の数を数えた。試験値を分数で示し、分子はクラックの発生した半導体装置の数、分母は試験に供した半導体装置の総数である。

【0043】

【表 4】

	使 用 例						比較例
	29	30	31	32	33	34	
エポキシ樹脂	12.3	13.5	14.6	12.4	13.7	14.6	18.2
実施例 1	12.7	8.6	5.2	—	—	—	—
実施例 2	—	—	—	12.6	8.5	5.2	—
ノボラック型フェノール樹脂	—	2.9	5.2	—	3.8	5.2	8.8
無機充填剤	75	75	75	75	75	75	75
シランカップリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
トリフェニルホスフィン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
トリエチルアンモニウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
テトラフェニルボレート	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
カルナバワックス	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
カーボンブラック	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
酸化アンチモン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ガラス転移温度 (℃)	160	160	160	160	160	160	160
曲げ強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
室温	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
215℃	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
曲げ弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
吸水率 (%)	0.22	0.23	0.25	0.22	0.23	0.25	0.35
V. P. S テスト (クラック発生数)	2/20	2/20	5/20	2/20	2/20	5/20	18/20

【0044】

【表 5】

	使 用 例						比較例 6
	35	36	37	38	39	40	
エポキシ樹脂	10.3	12.5	14.0	10.0	12.3	14.0	16.2
実施例 3	14.7	9.4	5.5	—	—	—	—
実施例 4 ノボラック型フェノール樹脂	—	3.1	5.5	15.0	9.5	5.5	8.8
無機充填剤 シランカップリング剤	75 0.6	75 0.6	75 0.6	75 0.6	75 0.6	75 0.6	75 0.6
トリフェニルホスフィン トリエチルアンモニウム テトラフェニルボレート	0.1 0.3	0.1 0.3	0.1 0.3	0.1 0.3	0.1 0.3	0.1 0.3	0.1 0.3
カルナバワックス カーボンブラック 酸化アンチモン	0.45 0.3 1.0	0.45 0.3 1.0	0.45 0.3 1.0	0.45 0.3 1.0	0.45 0.3 1.0	0.45 0.3 1.0	0.45 0.3 1.0
ガラス転移温度 (°C)	160	160	160	160	160	160	160
曲げ強度 (kgf/mm <sup>2</sup> ) 室温 215 °C	15.0 1.5	15.0 1.5	15.0 1.5	15.0 1.5	15.0 1.5	15.0 1.5	15.0 1.5
曲げ弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
吸水率 (%)	0.22	0.23	0.25	0.22	0.23	0.25	0.35
V.P.S テスト (クラック発生数)	2/20	2/20	5/20	2/20	2/20	5/20	18/20

【 0 0 4 5 】 ( 表 4 および 5 の注 )

・エポキシ樹脂；オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 ( E O C N - 102 S 日本化薬 ( 株 ) 製 )

・フェノール化合物；ノボラック型フェノール樹脂 ( P N - 8 0 、 日本化薬 ( 株 ) 製 )

・無機充填剤；球形溶融シリカ ( ハリミック S - C O 、 ( 株 ) マイクロン製 ) 5 0 重量部と不定形溶融シリカ ( ヒューズレックス R D - 8 ( 株 ) 龍森製 ) 5 0 重量部との混合物

・シランカップリング剤；( S Z - 6 0 8 3 、 東レダウコーニングシリコン ( 株 ) 製 )

【 0 0 4 6 】 使用例 4 1

30

		使用例 4 1	比較例 7
樹 脂	種 類	実施例 1	B R G # 5 5 8
	H E W ( g / e q )	2 0 7 . 2	1 0 1 . 9
	配合 ( g )	1 0 0	←
硬 化 剤	種 類	ヘキサメチレンテトラミン	←
	配合 ( g )	1 4	1 2
硬化条件 ( ° C / h r )		150/0.5 + 180/0.5	←
熱重量分析	5 % 重量減少温度 ( ° C )	3 9 7	3 7 2
	10 % 重量減少温度 ( ° C )	4 4 3	3 9 5

注) A i r 雰囲気中 ( 100 m l / m i n ) 、昇温速度：5 ° C / m i n

【 0 0 4 9 】 比較例 8

攪拌器、温度計、ディーンスターク共沸トラップ、および冷却器を装着した反応装置に  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン 138 g ( 1 m o l ) と  $\beta$ -ナフトール 360 g ( 2.5 m o l )、メタンスルホン酸 0.5 g を装入し、攪拌を行いながら 150 ~ 160 ° C で 4 時間反応を行った。生成する水は、順次トラップし、系外へ除去した。反応終了後、未反応のナフトールを減圧蒸留

実施例 1 で得られた樹脂を、表 6 の条件でヘキサメチレンテトラミンと溶融混練して硬化物を得た。この硬化物の示差熱分析および熱重量分析を行った。表 6 にその結果を示す。

【 0 0 4 7 】 比較例 7

使用例 4 1 における樹脂をフェノールノボラック樹脂 ( 商品名：B R G 5 5 8 、昭和高分子製 ) に代えて硬化物を得た。この硬化物の示差熱分析および熱重量分析を行った。表 6 にその結果を示す。

【 0 0 4 8 】

【 表 6 】

により除去し、一般式 ( 1 ) の構造を持つ 345 g の  $\beta$ -ナフトール樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成 ( A r e a % ) は、 $m = 1$  が 38.8 %、 $m = 2$  が 26.2 %、 $m = 3$  が 15.4 %、 $m \geq 4$  が 19.9 % であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、229 g / e q であった。また軟化点は 105 ° C であった。

【 0 0 5 0 】 比較例 9

$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン 138 g (1 mol) に変えて p-フェニルフェノール 255 g (1.5 mol) を比較例 8 と同様に反応させたところ 288 g の p-フェニルフェノール樹脂を得た。高速液体クロマトグラフィーによる樹脂の組成 (Area %) は、 $m=1$  が 18.2%、 $m=2$  が 15.4%、 $m=3$  が 12.4%、 $m \geq 4$  が 5.4% であった。この樹脂のヒドロキシ当量は、245 g/eq であった。また軟化点は 131℃ であった。

【0051】実施例 5、6、比較例 10、11

〔配合、混練性および流れ性試験〕 o-クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (商品名 EOCN-102S、日本化薬 (株) 製) に対する硬化剤として実施例 1、4 で得

られた樹脂および比較として比較例 8、9 で得られた樹脂を用い、更に無機充填剤その他の添加物を表 7 に示す条件で配合、ロール混練し、その配合、混練性を見た。また、この作業で得られた成形用樹脂組成物を用いて流れ性およびクラフトパッケージ型半導体装置用リードフレームの素子搭載部に試験用素子 (10 cm × 10 cm 角) を搭載した後、トランスファー成形 (180℃、30 kg/cm<sup>2</sup>、3 分間) により試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置の解析を行ってリード線変形または切断の有無および充填不良の個数、分母は成形を行った総数を示した。

【0052】

【表 7】

	実施例		比較例	
	5	6	10	11
エポキシ樹脂 EOCN-102S	12.7	11.5	11.9	11.4
硬化剤 実施例 1 実施例 4 比較例 8 比較例 9	12.3 — — —	— 13.5 — —	— — 13.1 —	— — — 13.6
無機充填剤	75	75	75	75
シリカ	0.6	0.6	0.6	0.6
トリフェニルホスフィン	0.1	0.1	0.1	0.1
エチルアンモニウム	—	—	—	—
テトラフェニルボレート	0.3	0.3	0.3	0.3
カルバナフック	0.45	0.45	0.45	0.45
カーボンプラック	0.3	0.3	0.3	0.3
酸化アンチモン	1.0	1.0	1.0	1.0
混合、混練 (90℃/3 分)	○	○	△	×
スパイラルフロー (cm) (BMMI 1-16)	80	100	50	測定不能
リード線変形	0/20	0/20	20/20	成形不能
充填不良	0/20	0/20	3/20	成形不能

【0053】 (表 7 の注) エポキシ樹脂、無機充填剤およびその他の添加剤は使用例 29~40 (表 4、5) と同じである。

配合、混練：90℃の熱ロールで 3 分間混練した。この時の状態を目視で観察し評定を行った。

○ — 樹脂がすみやかに溶解し、良好な混練状態を示した。

△ — 樹脂の溶解が不十分であり、完全な混練状態がとれなかった。

× — 樹脂が溶解せず、未溶解部分が残った。

40

【0054】

【発明の効果】本発明によって提供される低軟化点フェニルフェノールアラルキル樹脂を硬化剤成分とするエポキシ樹脂組成物は、耐熱性、耐衝撃性、耐クラック性、耐湿性および作業性等において良好な性能を示すことから、各種マトリックス樹脂として極めて有用性の高いものが提供できる。このことは、従来性能的に一長一短があるために使用が制限されていた半導体封止材分野において、その貢献するところは大きい。

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平 2-215838

(32) 優先日 平 2 (1990) 8 月 17 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 2-237182

(32) 優先日 平 2 (1990) 9 月 10 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 2-237183

(32) 優先日 平 2 (1990) 9 月 10 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 町田 貢一

神奈川県横浜市栄区笠間町 1190 番地

三井東圧化学株式会社内

- (72) 発明者 北原 幹夫  
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
三井東圧化学株式会社内
- (72) 発明者 久保 隆幸  
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
三井東圧化学株式会社内
- (72) 発明者 鳥飼 基之  
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
三井東圧化学株式会社内
- (72) 発明者 朝比奈 浩太郎  
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
三井東圧化学株式会社内
- (72) 発明者 田中 淳介  
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
三井東圧化学株式会社内
- (72) 発明者 山口 彰宏  
神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地  
三井東圧化学株式会社内